

## 知识介绍

# 重金属对难降解有机物生物降解的影响及机制

吴耀国<sup>1</sup>, 刘保超<sup>1</sup>, 徐友宁<sup>2</sup>, 张江华<sup>2</sup>

(1 西北工业大学应用化学系, 陕西 西安 710072;

2. 中国地质调查局西安地调中心, 陕西 西安 710054)

**摘要:**综述重金属对难降解有机物生物降解的影响及其特点, 从重金属的介入所导致的微生态系统中微生物特性的改变, 以及与目标污染物的作用进而改变污染物的生物可利用性等方面, 重点分析了重金属对难降解有机物生物降解影响的特点及其形成的作用机制, 指出了值得进一步研究的问题及方向。

**关键词:**重金属; 难降解有机污染物; 生物降解; 生物可利用性

中图分类号: X53

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)05-0087-04

## Characteristics of effects of heavy metals on biodegradation of recalcitrant pollutants and its mechanism

WU Yao-guo<sup>1</sup>, LIU Bao-chao<sup>1</sup>, XU You-ning<sup>2</sup>, ZHANG Jiang-hua<sup>2</sup>

(1. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China;

2. Xi'an Institutes of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710054, China)

**Abstract:** Effects of heavy metals on recalcitrant organic pollutants' biodegradation, and its characteristics are reviewed, and the mechanism for the characteristics is analyzed through variation in microbes and pollutants' bioavailability, which results from interactions between heavy metals and microbes or from the recalcitrant organic pollutants and inter-products from its biodegradation. Several problems that are worthy of putting more attention are pointed out in future study.

**Key words:** heavy metals; recalcitrant organic pollutants; biodegradation; bioavailability

重金属与难降解有机物排放到环境中, 以致使水、土壤环境等遭受到重金属与有机物的复合污染。美国有近 40% 的污染场地呈重金属与有机物复合型污染<sup>[1]</sup>, 而我国这种复合污染现象更加普遍突出。由于重金属具有一定的生物毒性, 以及复合污染环境重金属与有机物污染之间还可能存在着相互作用, 致使复合污染条件下的难降解有机物的环境行为与非复合污染环境中的相比更加复杂<sup>[2-3]</sup>, 对相应污染环境修复有效措施与方法寻找的难度也更大<sup>[4]</sup>。笔者对近年来相关研究所取得的进展作一综述, 总结重金属对难降解有机物生物降解的影响及其特点, 从重金属的介入所导致微生态系统中微生物群落特性的改变, 以及与目标污染物的相互作用从而目标污染物生物可利用性的改变等方面, 重点分析重金属对难降解有机物生物降解影响的特点及其形成机制, 并探讨值得进一步研究的问题及方向。

## 1 重金属对难降解有机物生物降解影响的特点

有机物的生物降解主要取决于其在研究环境中

的生物可利用性。生物可利用性主要是指污染物被微生物吸收及可能的毒性<sup>[5]</sup>。可见任何影响环境中微生物种群及属性, 或影响目标污染物存在形态及其降解过程中所产生的中间产物的形态, 都可能对研究污染物的生物可利用性产生影响。因而, 一定条件下重金属的介入可能对目前污染物的生物降解表现出抑制作用或促进作用。

### 1.1 对难降解有机物生物降解的抑制作用

研究发现, 无论是在好氧环境中, 还是厌氧条件下, 重金属的介入对难降解有机物生物降解具有抑制作用。Lin 等<sup>[6]</sup>发现质量浓度为 20 mg/L 的  $Zn^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$ , 以及质量浓度为 1.0 ~ 4.0 mg/L 的  $Ni^{2+}$  都对 *Ochrobactrum cytisi* 好氧降解甲基叔丁基醚 (MTBE) 具有抑制作用, 还发现当质量浓度为 10 mg/L 或 50 mg/L 时, 抑制作用的大致顺序为  $Cu^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$ <sup>[7]</sup>。Hong 等<sup>[8]</sup>发现, 质量浓度 1 mg/L 和 10 mg/L 的  $Hg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$  及  $Cd^{2+}$  都对菌株 *S. wittichii* RW1 降解二 ■ 英具有抑制作用 ( $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$ ), 而 Pb 和 As 却几乎没有影响。其他一

收稿日期: 2008-12-29

基金项目: 教育部新世纪优秀人才计划项目 (NCET-07-0694); 国土资源部公益攻关项目 (2008110601); 陕西省自然科学基金项目 (SJ08-ZT08)

作者简介: 吴耀国 (1967-), 男, 博士, 教授, 主要从事环境污染防治研究, 029-88431672, wuygal@163.com。

些研究也发现了 Cd、Pb、Zn、Cu 等金属对降解的抑制作用,但不同的重金属其抑制作用的大小并不相同<sup>[9-10]</sup>。这些研究不仅证明了重金属介入对难降解有机物生物降解的影响,还发现了好氧、反硝化作用、硫酸盐还原、发酵作用、还原脱氯作用以及水解作用等条件下的厌氧降解都具有一定的抑制作用。

### 1.2 对难降解有机物降解的促进作用

重金属的介入,有时可促进难降解有机物的生物降解。陈皓等<sup>[11]</sup>采用间歇实验法研究  $\text{Ni}^{2+}$  对 2-氯酚(2-CP)厌氧降解系统的影响规律时发现,当  $\text{Ni}^{2+}$  质量浓度  $< 5 \text{ mg/L}$  时,  $\text{Ni}^{2+}$  对 2-CP 厌氧降解表现出轻度促进;刘慧等<sup>[12]</sup>研究发现  $\text{Zn}^{2+}$  对酵母菌降解苯酚有促进作用;其他研究<sup>[6,13]</sup>也发现了重金属对降解作用的促进行为。

综上所述,虽然重金属具有生物毒性,重金属对难降解有机物降解的影响不仅仅可能是抑制作用,在一定环境条件下也可能是促进作用,还可能是几乎无影响<sup>[14]</sup>。重金属对难降解有机物降解的影响受微生物的种类、污染物降解类型等多种因素的制约,其中最重要的是重金属在系统中的浓度<sup>[1]</sup>。

## 2 重金属对难降解有机物降解影响的形成机制

### 2.1 改变微生物属性

#### 2.1.1 对单一微生物菌株(种群)的影响

重金属首先表现出生物毒性,影响微生物菌株的生长及繁殖,进而影响其降解污染物的能力。如高振贤等从含锌沉积物中分离得到一株能降解苯酚的细菌 *R. metallidurans* CH34 后,研究发现该微生物降解苯酚均受浓度  $2 \text{ mmol/L}$   $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$  的影响,且都表现为抑制作用( $\text{Hg}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ )。刘慧等<sup>[12]</sup>也发现  $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$  等重金属对瓶形酵母 *Pityrosporum sp.* 降解苯酚都具有抑制作用: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ 。Lin 等<sup>[7]</sup>通过监测微生物的数量证实,  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$  及  $\text{Zn}^{2+}$  等通过对微生物菌株生长繁殖能力的影响实现了对 MTBE 降解的抑制作用。

重金属不仅影响好氧降解,还影响厌氧降解。Kuo 与 Genter<sup>[15]</sup>从水体沉积物中分离得到一株对二氯酚及三氯苯甲酸等降解功效的微生物后,进而考察  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cr}^{6+}$  及  $\text{Hg}^{2+}$  对该菌株作用功效的影响,发现它们质量浓度在  $0.1 \sim 2.0 \text{ mg/L}$  时不仅使微生物适应期延长,还使研究污染物的脱氯速率及其降解速率明显减小; $\text{Cu}^{2+}$  的影响显著于其他重

金属的。类似的研究<sup>[8,16-17]</sup>均发现其明显的抑制作用。但不同金属的影响不尽相同,以致对目标污染物生物降解的影响之间存在差异。而一定浓度的重金属,对同一菌株降解不同有机物的影响也存在差异,这很可能意味着重金属对有机物降解影响的大小,还与目标有机物的性质相关联。

微生物在生长与繁殖的过程中,不仅需要 N、P 及 S 等主要营养元素,也还需要铜、镍及锌等微量元素<sup>[18]</sup>。对于贫相关元素的环境,相应重金属的介入可以一定程度上促进微生物的生长,进而促进难降解的生物降解,这也为许多研究结果<sup>[6]</sup>所证实。

综上所述,重金属通过对生物种群的影响,进而实现对有机物降解影响,该影响的性质,不仅与重金属的类型有关,还与其浓度的大小密切相关。

#### 2.1.2 对微生物群落的影响

环境系统中多种微生物以生物群落的形式共存<sup>[18]</sup>。重金属的介入可以导致生态系统中生物总量的改变,进而影响目标污染物的生物降解。王秀丽等<sup>[19]</sup>发现土壤中微生物数量与土壤中铜、锌、镉、铅都呈显著负相关,重金属污染影响微生物细胞代谢及其功能,使种群的大小发生改变。AL-Saleh 与 Obuekwe<sup>[20]</sup>研究了铅对石油污染土壤中有有机物降解的影响,发现铅浓度的升高使土壤中微生物数量减少,有机物的降解速率也变小。

可利用呼吸量度量微生物数量的改变。微生物的代谢熵( $q_{\text{CO}_2}$ )是微生物活性反应指标之一,它反映了单位生物量的微生物在单位时间里的呼吸作用强度。当环境受到重金属的污染时,代谢熵通常随着重金属浓度增大而变大。Fliepbach 等<sup>[21]</sup>研究发现随着重金属的污染程度增加,微生物的基础呼吸不断下降。但王新与周启星<sup>[22]</sup>指出加入低浓度  $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Zn}^{2+}$  反而会促进呼吸作用,更利于目标污染物的生物降解。可见这不仅与重金属的种类、浓度等有关,而且也受微生物的种类以及环境条件等的影响,这与通过对种群的影响所得到的结果是基本一致的。

由于不同种类的微生物对一定浓度的重金属响应不同,最终可能导致生态系统群落中优势种群的改变。与之前的优势种群相比,新的优势种群对目标污染物利用速度的快与慢,就可以反映出重金属对污染物降解的促进或抑制作用。

谢冰等<sup>[23]</sup>发现未驯化活性污泥细菌受低浓度铜离子影响时优势种群变化很小,但在高浓度铜离子冲击下其多样性指数降低,即使是经过驯化的活

性污泥,其优势种群也发生较大的变动。王秀丽等<sup>[19]</sup>利用典型变量分析法(CV1)研究发现,铜、锌、镉、铅的污染使土壤中微生物种群结构产生了系统性的改变;采用SPSS统计软件对有效铜、锌、镉、铅和CV1之间进行了逐步回归分析,发现不同金属对系统中微生物群落结构影响的贡献不一样大,在供试土壤铜、锌、镉、铅复合污染中,铜是引起土壤微生物群落结构变化的主要污染元素。重金属对生物群落的胁迫作用在一定程度上影响了群落的结构,从而使有机物的降解速率也发生变化。陈皓等<sup>[24]</sup>利用PCR-DGGE技术研究 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 及 $\text{Cd}^{2+}$ 对2-氯酚厌氧降解系统中微生物生态结构的影响发现,重金属的冲击使2-氯酚厌氧微生物生态结构中不适菌种减少,耐受菌种增加,导致生物群落的改变,而 $\text{Cu}^{2+}$ 的冲击能力最强。Lin等<sup>[25]</sup>发现质量浓度5 mg/L的 $\text{Zn}^{2+}$ 的存在就可以使其研究的环境生态系统中生物群落发生改变。

## 2.2 重金属与目标污染物的作用

### 2.2.1 重金属与目标有机物的配合作用

重金属还可能与环境中的有机物发生配合作用,形成配合物。该配合物的生物可利用性可能与目前化合物的不相同。如土壤中的镉与苜蓿磺隆发生配合作用,该配合物的生物可利用性更小,因而使得镉对苜蓿磺隆的生物降解表现出抑制作用<sup>[26]</sup>。Francis等<sup>[27]</sup>从垃圾渗滤液中分离出能降解柠檬酸的一株细菌(*P. fluorescens*),由于 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 及 $\text{U}^{2+}$ 等与柠檬酸形成配合物,具有很小的生物可利用性,从而表现出对柠檬酸生物降解的抑制性。White与Knowles<sup>[28]</sup>等对重金属对氮川三乙酸钠(NTA)生物进行了系统的研究,发现对于微生物*orhizobium sp. NCIMB 13524*而言, $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 与NTA配合前后化合物生物可利用性变化较大,从而表现出对NTA生物降解具有明显的抑制作用,而 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 等配合前后生物可利用性几乎没有变化,几乎没有对NTA生物降解产生影响。Weissmahr与Sedlak<sup>[10]</sup>研究发现 $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 及 $\text{Zn}^{2+}$ 等对碳酸二甲酯的厌氧降解具有抑制作用,其主要的原也是由于配合作用所导致的。

### 2.2.2 重金属与降解中间产物的配合作用

有机物尤其是难降解有机物的生物降解过程相当复杂,通常是分步骤完成。在2-CP厌氧降解系统中<sup>[11]</sup>,苯酚和苯甲酸是2-CP的降解中间产物, $\text{Ni}^{2+}$ 的存在对该3种物质生物降解的影响程度不同:苯酚>苯甲酸>2-CP,以致研究体系中出现苯

酚的累积,进而实现 $\text{Ni}^{2+}$ 的对氯酚的降解速率的间接影响。虽然通常认为脱氯过程是氯酚厌氧降解的限速步骤,但随着抑制物的加入( $\text{Ni}^{2+}$ )可能会改变降解过程的限速步骤或增加限速环节。重金属不仅可以与中间产物发生配合作用,还可能与终极产物发生配合作用,改变研究系统中目标污染物的生物可利用性,即影响其生物降解性,如Jin等<sup>[13]</sup>研究硫酸盐还原条件下形成的 $\text{S}^{2-}$ ,可与系统中的 $\text{Cu}^{2+}$ 发生沉淀作用,降低系统中 $\text{Cu}^{2+}$ 浓度,有利于研究系统中目标污染物的降解。Amatya等<sup>[29]</sup>研究发现, $\text{Cl}^-$ 与 $\text{Zn}^{2+}$ 配合形成的 $\text{ZnCl}^+$ 生物毒性大于 $\text{Zn}^{2+}$ 的,以致由于 $\text{Cl}^-$ 的出现使系统中研究污染物的生物降解速率明显下降,可见环境中其他离子也可能与重金属配合作用,制约着重金属对难降解污染物生物降解的影响。

## 3 结语与展望

重金属不仅可通过影响微生物的生长、繁殖以及生态系统的结构与特点,还可通过对目标污染物降解过程中的中间产物乃至终极产物的存在形式等的影响,进而影响污染物的生物降解。目标污染物及其降解过程中的中间乃至终极产物也可能作用于重金属及微生物本身,影响重金属的存在形式,改变其微生物毒性。可见重金属对难降解有机物生物降解影响的研究,所涉及内容的复杂与广泛。

虽然关于重金属对难降解污染物生物降解影响的研究已经引起了关注,但目前的研究案例仍很少,所取得的成果还不具备足够的指导性。在研究与探索的过程中,笔者认为更应该重视如下几个问题或方向:

(1)重金属-目标污染物相互作用及目标污染物的生物可利用性:重金属与目标污染物之间的相互作用,并非只有配合作用,也可能发生溶解与沉淀、氧化与还原反应等;也可能与环境中的其他组分发现相互作用,所有这些都可能改变重金属的存在形式及其生物毒性,同时也改变有机物的存在形式及其生物可利用性,从这2个方面都可能改变目标污染物生物降解的特点。

(2)重金属通过对生物群落的影响实现对难降解有机污染物降解的影响:重金属对研究环境中目标有机物的降解的影响,是与改变后的生物群落的特征如优势种群微生物的活性及其对目标污染物的利用能力等紧密相关联的。目前研究中许多很难解释的现象,很可能与对重金属所造成生物群落的改

变的认识不清之间存在因果关系。伴随着现代环境微生物检测技术的快速发展,对微生物群落的识别将变得更加简单易行。已有不少的研究进行了初步的尝试<sup>[24-25]</sup>并取得较理想的效果。可以相信,相关研究将可能成为热点,必将促使重金属对难降解有机物生物降解影响研究的深入;

(3)现场实验研究:重金属对难降解有机物生物降解的影响还受其所处的环境条件的影响,可见在增加研究案例的过程中,还更应该加强现场实验研究,使其更具有实用价值。这也可能就是不少研究呼吁重视现场实验研究的重要原因之一<sup>[1]</sup>。

重金属对难降解有机物生物降解影响的研究,涉及化学、微生物学及环境科学等多学科的内容,需要多学科研究者的通力协作,通过理论与实践来揭示重金属对难降解有机物生物降解影响的作用规律,确定其实现的途径,寻求对重金属与有机物复合污染环境进行生物修复的最佳技术措施与方法。

### 参考文献

- [1] Sandrin T R, Maier R M. Impact of metals on the biodegradation of organic pollutants[J]. *Environ Health Perspect*, 2003, 111(8): 1093 - 1101.
- [2] Yoo J Y, Cho J Y, Lee T Y, *et al*. Organobentonite for sorption and degradation of phenol in the presence of heavy metals[J]. *Water Air Soil Poll*, 2004, 154: 225 - 237.
- [3] Lin Q, Shen K L, Zhao H M, *et al*. Growth response of *Zea mays L.* in pyrene-copper co-contaminated soil and the fate of pollutants[J]. *J Hazard Mater*, 2008, 150: 515 - 521.
- [4] Sparks D. *Environmental Soil Chemistry*[M]. San Francisco: Academic Press, 1995.
- [5] 高敏苓,戴树桂. 土壤中有机污染物生物可利用性研究进展[J]. *华中农业大学学报*, 2006, 25(3): 334 - 340.
- [6] Lin C W, Cheng Y W, Tsai S L. Influences of metals on kinetics of methyl tert-butyl ether biodegradation by *Ochrobactrum cytisi* [J]. *Chemosphere*, 2007, 69(9): 1485 - 1491.
- [7] Lin C W, Chen S Y, Cheng Y W. Effect of metals on biodegradation kinetics for methyl tert-butyl ether[J]. *Bioch Eng J*, 2006, 32: 25 - 32.
- [8] Hong H B, Nam I H, Kim Y M, *et al*. Effect of heavy metals on the biodegradation of dibenzofuran in liquid medium[J]. *J Hazard Mater*, 2007, 140: 145 - 148.
- [9] 王婷,尹华,彭辉,等. 低浓度重金属对蜡状芽孢杆菌复合菌降解 BDE209 性能的影响[J]. *环境科学*, 2008, 29(7): 1967 - 1972.
- [10] Weissmahr K W, Sedlak D L. Effect of metal complexation on the degradation of dithiocarbamate fungicides[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2000, 19(4): 820 - 826.
- [11] 陈皓,陈玲,王虹,等. Ni<sup>2+</sup> 对 2-氯酚厌氧降解系统的影响[J]. *环境科学研究*, 2006, 19(5): 126 - 131.
- [12] 刘慧,杨柳燕,肖琳. 重金属离子对酵母降解苯酚的影响[J]. *环境化学*, 2004, 23(5): 495 - 500.
- [13] Jin S, Drever J I, Colberg P J S. Effects of copper on sulfate reduction in bacterial consortia enhances from metal-contaminated and uncontaminated sediments[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2007, 26(2): 225 - 230.
- [14] El-Naas M H, Al-Muhtaseb S A, Makhlof S. Biodegradation of phenol by *Pseudomonas putida* immobilized in polyvinyl alcohol (PVA) gel [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 164(2/3): 720 - 725.
- [15] Kuo C W, Genthner B R S. Effect of added heavy metal ions on biotransformation and biodegradation of 2-chlorophenol and 3-chlorobenzoate in anaerobic bacterial consortia [J]. *Appl Environ Microbiol*, 1996, 62: 2317 - 2323.
- [16] Chang B V, Chang I T, Yuan S Y. Anaerobic degradation of phenanthrene and pyrene in mangrove sediment[J]. *Bull Environ Contam Toxicol*, 2008, 80: 145 - 149.
- [17] Kamashwaran S R, Crawford D L. Anaerobic biodegradation of pentachlorophenol in mixtures containing cadmium by two physiologically distinct microbial enrichment cultures[J]. *J Ind Microbiol Biotechnol*, 2001, 27(1): 11 - 17.
- [18] 周群英,王士芬. *环境工程微生物学*[M]. 北京:高等教育出版社, 2008: 120 - 126.
- [19] 王秀丽,徐建民,姚槐应,等. 重金属铜、锌、镉、铅复合污染对土壤环境微生物群落的影响[J]. *环境科学学报*, 2003, 23(1): 22 - 27.
- [20] AL-Saleh E S, Obuekwe C. Inhibition of hydrocarbon bioremediation by lead in a crude oil-contaminated soil[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2005, 56: 1 - 7.
- [21] Fliepbach A, Martens R, Peber H. Soil microbial biomass and activity in soils treated with heavy metal contaminated sewage sludge[J]. *Soil Biol Biochem*, 1994, 26: 1201 - 1205.
- [22] 王新,周启星. 重金属与土壤微生物的相互作用及污染土壤修复[J]. *环境污染治理技术与设备*, 2004, 5(11): 1 - 5.
- [23] 谢冰,姜京顺. 铜离子冲击下活性污泥微生物多样性的分子生态学分析[J]. *环境科学学报*, 2002, 22(6): 721 - 725.
- [24] 陈皓,黄爱群,陈玲,等. 重金属对 2-氯酚厌氧降解及微生态结构的影响[J]. *中国环境科学*, 2006, 26(5): 519 - 523.
- [25] Lin C W, Lin H C, Lai C Y. MTBE biodegradation and degrader microbial community dynamics in MTBE, BTEX, and heavy metal-contaminated water[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2007, 59: 97 - 102.
- [26] 谢晓梅,胡洲. 镉对苜蓿磺隆在水稻土中降解动力学特性的影响[J]. *实验室研究与探索*, 2005, 24(1): 21 - 22.
- [27] Francis A J, Dodge C J, Gillow. Biodegradation of metal citrate complexes and implications for toxic-metal mobility [J]. *Nature*, 1992, 356: 140 - 142.
- [28] White V E, Knowles C J. Degradation of copper-NTA by *Mesorhizobium* sp. NCIMB 13524[J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2003, 52: 143 - 150.
- [29] Amatya P L, Hettiaratchi J P A, Joshi R C. Interaction effects of metals and salinity on biodegradation of a complex hydrocarbon waste[J]. *J Air Waste Manage Assoc*, 2006, 56: 197 - 205. ■